

OPTICAL GLASS

Publication number: DE1061976
 Publication date: 1959-07-23
 Inventor: LEITZ DR ERNST; BROEMER DIPL-CHEM HEINZ;
 MEINERT NORBERT
 LEITZ ERNST GMBH
 Applicant:
 Classification:
 - international: C03C3/068; C03C3/072; C03C3/074; C03C3/062;
 - European: C03C3/068; C03C3/072; C03C3/074
 Application number: DE1958L029720 19580219
 Priority number(s): DE1958L029720 19580219

Also published as:

US3563773 (A1)
 FR1214486 (A)

Report a data error here

Abstract not available for DE1061976

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

AUSLEGESCHRIFT 1 061 976

L 29720 IVc/32b

ANMELDETAG: 19. FEBRUAR 1958

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 23. JULI 1959

1

Die vorliegende Erfindung betrifft Borosilikatgläser mit hoher Brechkraft und verhältnismäßig niedriger Dispersion.

Es sind optische Gläser mit hoher Brechkraft und niedriger Dispersion bekannt, die große Anteile von Oxyden der seltenen Erden und insbesondere von Lanthanoxyd enthalten. Als Glasbildner ist bei diesen Gläsern Borsäure verwendet, Kieselsäure wird dabei lediglich zur Stabilisierung angewendet, da bisher der Standpunkt vertreten wurde, daß Kieselsäure enthaltende Gläser nur relativ geringe Anteile an Oxyden der seltenen Erden aufzunehmen vermöchten.

Ferner sind Gläser mit hohen Anteilen von Oxyden der seltenen Erden bekannt, die auf Tonerde-Silikat-Basis aufgebaut sind. Bei diesen Gläsern ist wiederum die Borsäure nur in sehr geringen Mengen verwendet worden.

Die erstgenannten Gläser weisen jedoch eine relativ geringe Beständigkeit auf, so daß sie lediglich dann verwendbar sind, wenn sie mit einer Schutzschicht versehen werden können. Die zuletzt genannten Gläser sind allgemein mehr oder weniger gefärbt, so daß sie für optische Zwecke nur in beschränktem Umfang zu gebrauchen sind.

Die Gläser nach der Erfindung sind auf Borosilikatbasis aufgebaut und zeichnen sich durch hohe chemische Stabilität und große Härte aus. Sie neigen nur wenig zum Entglasen und sind daher leicht erschmelzbar.

Die Gläser bestehen erfindungsgemäß mindestens zur Hälfte aus einem Grundglas, dem bei der Glasherstellung übliche Substanzen, vorzugsweise Metalloxyde, in mehr oder minder großen Mengen zugegeben sind. Das Grundglas besteht aus Borsäure, Kieselsäure und Lanthanoxyd in einem Mengenverhältnis, das durch folgende Eckpunkte im Dreistoffdiagramm gekennzeichnet ist:

Tabelle 1
in Gewichtsprozent

Schmelz-Nr.	SiO ₂	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	n _e	v _e	Kennziffer
Si 36	10,00	42,50	47,50	1,696	52,0	1
Si 47	10,00	40,00	50,00	1,767	51,0	2

Diesem Grundglas können Oxyde von Elementen der II. und IV. Gruppe des Periodischen Systems zugegeben werden, wobei das Endglas mindestens zur Hälfte aus dem Grundglas bestehen soll. Vorzugsweise wird dabei dem Grundglas mindestens eins der folgenden Oxyde in den angegebenen Mengen zugegeben:

Erdalkalioxyde bis zu 18 Gewichtsprozent
Zirkonoxyd bis zu 13 Gewichtsprozent
Zink- und/oder Cadmiumoxyd bis zu 15 Gewichtsprozent

Der Anteil an Lanthanoxyd im einzuschmelzenden Gemenge soll 40 Gewichtsprozent nicht unterschreiten.

Borosilikatglas

Anmelder:

Ernst Leitz G. m. b. H.,
Wetzlar/Lahn, Laufdorfer Weg

Dr. Ernst Leitz, Wetzlar/Lahn,
Dipl.-Chem. Heinz Brömer,
Hermannstein über Wetzlar/Lahn,
und Norbert Meinert, Wetzlar/Lahn,
sind als Erfinder genannt worden

2

	B ₂ O ₃	SiO ₂	La ₂ O ₃
Punkt A	45	10	45
Punkt B	5	10	85
Punkt C	5	40	55
Punkt D	25	20	55
Punkt E	35	20	45

In der Zeichnung ist das durch diese Punkte umschriebene Gebiet dargestellt.

In den unten angeführten Tabellen sind Beispiele angegeben, die über den gesamten Bereich verstreut liegen. Die Beispiele sind in der Zeichnung jeweils mit einer Kennziffer angegeben, die mit der Kennziffer in den folgenden Tabellen übereinstimmen. Bereits das Grundglas ergibt schon sehr brauchbare und hochbeständige Gläser. In der Tabelle 1 sind dafür zwei Beispiele genannt.

Ferner können zur Beeinflussung des Brechungsindex und der Dispersion vorzugsweise noch Oxyde von Wolfram, Tantal, Niob, Blei und Titan zugegeben werden. Dabei sollen die Anteile an

Wolframoxyd	8 Gewichtsprozent
Tantal- und/oder Nioboxyd	11 Gewichtsprozent
Bleioxyd	10 Gewichtsprozent
Titandioxyd	5 Gewichtsprozent

betragen. In der Tabelle 2 sind einige Beispiele derartiger Gläser angegeben. In dieser und in den folgenden Tabellen ist neben der Bruttozusammensetzung des Glases die Zusammensetzung des Grundglases gesondert angegeben, wobei die Bestandteile des Grundglases auf 100 Gewichtsprozent berechnet worden sind.

Tabelle 2

Tabelle 2

	Si 24	Si 25	Si 26	Schmelz-Nr.			
				Si 13	Si 19	Si 14	Si 23
Grundglas (G.G.) $\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \dots\dots\dots \\ \text{B}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots \\ \text{La}_2\text{O}_3 + \text{ThO}_2 \dots\dots \end{array} \right.$	18,20 24,80 57,00	18,40 24,80 56,80	19,50 26,80 53,70	18,20 24,80 57,00	24,50 18,00 57,50	24,80 18,20 57,00	22,10 16,20 61,70
SiO ₂	13,80	14,10	15,40	15,60	18,60	19,20	19,20
B ₂ O ₃	18,80	19,00	21,20	21,20	13,70	14,10	14,10
La ₂ O ₃	43,20	43,50	42,30	48,70	43,70	44,10	44,10
CaF ₂	5,80	5,80	5,40	6,50	5,70	5,90	5,90
ZnO	—	4,80	5,20	4,00	—	7,10	7,10
CdO	—	—	—	—	6,10	—	—
ZrO ₂	8,00	6,70	10,50	4,00	12,20	9,60	—
Ta ₂ O ₅	10,40	—	—	—	—	—	—
WO ₃	—	6,10	—	—	—	—	—
ThO ₂	—	—	—	—	—	—	—
n _e	1,784	1,765	1,764	1,741	—	—	9,60
v _e	—	46,5	47,9	—	1,765	1,761	1,750
Kennziffer	4	5	6	7	47,2	48,1	50,7
					8	9	10

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	PKT 54	Schmelz-Nr.	
		PKT 55	PKT 56
Grundglas (G.G.)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \dots\dots\dots \\ \text{B}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots \\ \text{La}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots \end{array} \right.$		
	12,80	14,10	15,32
	11,30	12,60	13,88
	75,90	73,20	70,80
SiO ₂	10,70	12,20	13,70
B ₂ O ₃	9,40	10,90	12,40
La ₂ O ₃	63,20	63,20	63,20
MgF ₂	—	—	—
MgO	—	—	—
CaF ₂	—	—	—
CaO	—	—	—
SrF ₂	—	—	—
SrO	—	—	—
BaF ₂	—	—	—
BaO	—	—	—
ZrO ₂	5,20	5,20	5,20
ZnO	—	—	—
CdO	—	—	—
WO ₃	—	—	—
Ta ₂ O ₅	10,00	7,00	4,00
Nb ₂ O ₅	—	—	—
PbO	—	—	—
TiO ₂	—	—	—
Al ₂ O ₃	1,50	1,50	1,50
n _e	1,874	1,831	1,807
v _e	42,4	45,2	46,6
Kennziffer	16	17	18

Es ist zweckmäßig, einen Teil der zweiwertigen Elemente als Fluoride einzusetzen, da sich dadurch das Gemenge wesentlich leichter einschmelzen läßt.

Bei diesen Gläsern kann in bekannter Weise ein Teil des Lanthanoxydes durch Thoriumoxyd ersetzt werden, sofern der Verwendungszweck der Gläser es zuläßt.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, dem Grundglas Aluminium- und/oder Yttriumoxyd zuzugeben, wobei diese Oxyde gewichtsmäßig den Zusätzen zuzurechnen sind. Die Anteile an Aluminium- und/oder Yttriumoxyd sollen jedoch 20 Gewichtsprozent des Gesamtgemenges nicht überschreiten. Bei einem Zusatz von mindestens 7½ Gewichtsprozent dieser Oxyde kann der Anteil an Lanthanoxyd im Gesamtgemenge bis zu etwa 20 Gewichtsprozent gesenkt werden.

Im übrigen soll bei Verwendung von Aluminium- und/oder Yttriumoxyd der Anteil an Zink- und/oder Cadmiumoxyd 12 Gewichtsprozent nicht überschreiten, während für die anderen bereits oben genannten Oxyde die Bedingungen unverändert gelten.

Die mit Aluminium- bzw. Yttriumoxyd erschmolzenen Gläser zeichnen sich durch besonders große Härte und Stabilität aus. Der Einsatz der zweiwertigen Elemente in Form von Fluoriden ist jedoch bei diesen Gläsern besonders zweckmäßig, um den Schmelzprozeß zu erleichtern. Es können jedoch auch gegebenenfalls in geringen Mengen Verbindungen des Kryolithtypus zugesetzt werden. In der Tabelle 3 ist eine Anzahl derartiger Gläser aufgeführt. Auch bei diesen Gläsern kann mit der bereits angegebenen Ein-

Tabelle 3

	PKT 15	PKT 8	PKT 9	Schmelz-Nr.			
				V 16/U 1	V 16/1	V 16/U 2	V 16/U 3
Grund- glas (G.G.)							
{ SiO ₂	10,00	20,00	15,00	12,10	15,80	18,30	24,50
{ B ₂ O ₃	25,00	15,00	20,00	30,90	33,20	24,70	18,50
{ La ₂ O ₃	65,00	65,00	65,00	57,00	51,00	57,00	57,00
SiO ₂	7,50	15,00	11,25	9,80	13,00	14,80	19,80
B ₂ O ₃	18,75	11,25	15,00	25,00	27,30	20,00	15,00
La ₂ O ₃	48,75	48,75	48,75	46,10	42,00	46,10	46,10
Al ₂ O ₃	10,00	10,00	10,00	10,70	9,70	10,70	10,70
MgO	—	—	5,00	—	—	—	—
CaO	—	7,50	—	—	—	—	—
CaF ₂	—	—	—	6,20	5,50	6,20	6,20
ZnO	7,50	—	7,50	—	—	—	—
CdO	—	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	—	—	—	2,20	2,50	2,20	2,20
Ta ₂ O ₅	—	7,50	—	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	—	—	2,50	—	—	—	—
WO ₃	7,50	—	—	—	—	—	—
n _e	1,750	1,745	1,744	1,689	1,680	1,684	1,681
v _e	47,1	48,5	48,6	54,8	54,3	54,5	54,1
Kennziffer	19	20	21	22	23	24	25

Tabelle 3 (Fortsetzung 1)

	V 16/U 4	V 16/U 5	Schmelz-Nr.		
			PKT 2	PKT 3	PKT 4
Grund- glas (G.G.)					
{ SiO ₂	30,60	36,80	10,00	30,00	40,00
{ B ₂ O ₃	12,40	6,20	25,00	5,00	5,00
{ La ₂ O ₃	57,00	57,00	65,00	65,00	55,00
SiO ₂	24,80	29,80	7,50	22,50	30,00
B ₂ O ₃	10,00	5,00	18,75	3,75	3,75
La ₂ O ₃	46,10	46,10	48,75	48,75	41,25
Al ₂ O ₃	10,70	10,70	12,50	12,50	12,50
CaF ₂	6,20	6,20	10,00	10,00	10,00
ZrO ₂	2,20	2,20	2,50	2,50	2,50
n _e	1,675	1,675	1,697	1,708	1,663
v _e	54,3	53,3	53,9	51,9	—
Kennziffer	26	27	28	29	30

Tabelle 3 (Fortsetzung 2)

	PKT 21	PKT 22	PKT 23	Schmelz-Nr.			
				PKT 26	PKT 27	PKT 28	PKT 37
Grund- glas (G.G.)							
{ SiO ₂	25,00	17,50	22,50	12,50	15,00	17,50	12,50
{ B ₂ O ₃	5,00	10,00	10,00	42,50	37,50	35,00	27,50
{ La ₂ O ₃	70,00	72,50	67,50	45,00	47,50	47,50	60,00
SiO ₂	18,75	13,125	16,875	9,38	11,20	13,10	9,40
B ₂ O ₃	3,75	7,50	7,50	31,84	28,20	26,30	20,60
La ₂ O ₃	52,50	54,375	50,625	33,78	35,60	35,60	45,00
Al ₂ O ₃	7,50	7,50	7,50	19,50	7,50	7,50	7,50
MgO	—	—	—	—	—	—	3,50
MgF ₂	—	—	—	—	7,50	—	—
CaF ₂	5,00	5,00	5,00	—	—	—	—
SrO	—	—	—	—	—	—	—
SrF ₂	—	—	—	—	—	—	—
BaO	—	—	—	—	10,00	2,50	—
BaF ₂	—	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	5,00	5,00	5,00	—	—	—	2,00
ZnO	—	—	—	2,50	—	7,50	12,00
CdO	—	—	—	—	—	7,50	—
WO ₃	—	—	—	—	—	—	—
Ta ₂ O ₅	7,50	7,50	7,50	3,00	—	—	—
Nb ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—
PbO	—	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—
n _e	1,796	1,805	1,773	1,651	1,659	1,677	1,752
v _e	—	45,2	46,6	55,0	56,9	53,8	—
Kennziffer	31	32	33	34	35	36	37

Tabelle 3 (Fortsetzung 3)

		Schmelz-Nr.	
		PKT 16	PKT 12
		Si Y 1	
Grund- glas (G.G.)	SiO ₂ ..	10,00	10,00
	B ₂ O ₃ ..	25,00	45,00
	La ₂ O ₃ ..	65,00	45,00
SiO ₂	7,50	5,00	24,40
B ₂ O ₃	18,75	22,50	9,70
La ₂ O ₃	48,75	22,50	44,60
Y ₂ O ₃	10,00	15,00	10,40
CaF ₂	—	12,50	5,90
ZnO	7,50	—	2,90
CdO	—	7,50	—
ZrO ₂	—	5,00	2,10
Ta ₂ O ₅	—	10,00	—
WO ₃	7,50	—	—
n _e	1,796	1,750	1,736
v _e	45,7	47,8	50,0
Kennziffer	41	42	43

schränkung das Lanthanoxyd zum Teil durch Thoriumoxyd ersetzt werden. Die Verwendung von Yttriumoxyd an Stelle von Aluminiumoxyd ist vor allem dann vorteilhaft, wenn besonders extreme Werte des Brechungsindex und der Dispersion erreicht werden sollen.

Es wurde gefunden, daß besonders hochwertige optische Gläser erzielt werden, wenn der Anteil an konventionellen Glasbildnern (Borsäure und Kieselsäure) geringer als 20 Gewichtsprozent des Gesamtgemenges ist. Je niedriger jedoch der Anteil an den Glasbildnern ist, um so größer muß die Summe der im Gemenge vorhandenen Anteile von Aluminiumoxyd, Yttriumoxyd, Tantaloxyd und/oder Nioboxyd sein. Das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile dieser Bestandteile zur Summe der Gewichtsanteile der Glasbildner liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 3. In der Tabelle 4 sind derartige Gläser aufgeführt.

Die Gläser nach der Erfindung werden in Platinfäßen bei Temperaturen zwischen 1200 und 1600° C erschmolzen und auf die jeweilig günstigste Abgußtemperatur heruntergerührt.

Tabelle 3 (Fortsetzung 4)

		Schmelz-Nr.				
		PKT 7	PKT 7a	PKT 17	PKT 20	PKT 11
		PKT 10				
Grund- glas (G.G.)	SiO ₂	15,00	15,00	10,00	15,00	25,00
	B ₂ O ₃	25,00	25,00	25,00	30,00	15,00
	La ₂ O ₃	60,00	60,00	65,00	55,00	60,00
SiO ₂	11,25	11,25	7,50	11,25	15,00	10,00
B ₂ O ₃	18,75	18,75	18,75	22,50	9,00	17,50
La ₂ O ₃	45,00	45,00	48,75	41,25	36,00	22,50
Al ₂ O ₃	7,50	7,50	5,00	5,00	10,00	7,50
Y ₂ O ₃	7,50	7,50	5,00	5,00	7,50	7,50
MgO	—	—	—	—	—	5,00
CaF ₂	7,50	—	—	—	—	—
SrF ₂	—	—	—	—	—	10,00
BaF ₂	—	7,50	—	—	10,00	—
ZnO	—	—	7,50	—	—	10,00
CdO	2,50	2,50	—	5,00	—	5,00
ZrO ₂	—	—	—	—	5,00	5,00
Ta ₂ O ₅	—	—	—	10,00	7,50	—
WO ₃	—	—	7,50	—	—	—
n _e	1,718	1,726	1,776	1,747	1,731	1,699
v _e	52,4	52,1	46,4	48,3	48,5	50,8
Kennziffer	44	45	46	47	48	49

Tabelle 4

		Schmelz-Nr.						
		PKT 13	PKT 24	PKT 29	PKT 30	PKT 31	PKT 41	PKT 51
		PKT 41/Kr						
Grund- glas (G.G.)	SiO ₂ ..	10,00	20,00	20,00	15,00	10,00	10,00	10,27
	B ₂ O ₃ ..	15,00	5,00	5,00	5,00	10,00	10,00	7,67
	La ₂ O ₃ ..	75,00	75,00	75,00	80,00	80,00	80,00	82,16
SiO ₂	5,00	15,00	15,80	11,81	7,90	7,90	7,90	7,84
B ₂ O ₃	7,50	3,75	3,95	3,95	7,90	7,90	5,90	7,84
La ₂ O ₃	37,50	56,25	59,20	63,20	63,20	63,20	63,20	62,53
Al ₂ O ₃	10,00	7,50	7,90	7,90	7,90	2,90	2,90	2,84
CaF ₂	7,50	5,00	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	5,00	5,00	5,25	5,25	5,20	5,20	5,20	5,15
CdO	10,00	—	—	—	—	—	—	—
WO ₃	7,50	—	—	—	—	—	—	—
Ta ₂ O ₅	10,00	7,50	7,90	7,90	7,90	12,90	14,90	12,81
Na ₃ AlF ₆	—	—	—	—	—	—	—	0,99
n _e	1,821	1,813	1,819	1,853	1,850	1,884	1,902	1,876
v _e	—	44,5	44,2	42,8	43,2	41,5	40,5	41,8
Kennziffer	50	52	53	54	55	56	58	59

PATENTANSPRÜCHE:

1. Borosilikatglas, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Borsäure, Kieselsäure und Lanthanoxyd besteht und daß dessen Zusammensetzung in Gewichtsprozenten in einem Dreistoffdiagramm dieser Stoffe durch folgende Punkte begrenzt ist:

	B ₂ O ₃	SiO ₂	La ₂ O ₃
Punkt A	45	10	45
Punkt B	5	10	85
Punkt C	5	40	55
Punkt D	25	20	55
Punkt E	35	20	45

2. Borosilikatglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus folgenden Bestandteilen besteht:

erstens mindestens zur Hälfte aus einem Grundglas gemäß Anspruch 1,
zweitens mindestens aus 7,5 bis 20 Gewichtsprozent Aluminium- und/oder Yttriumoxyd,
drittens aus bei der Glasherstellung an sich bekannten Zusätzen, vorzugsweise Metalloxyden, wobei der Gehalt an Lanthanoxyd insgesamt mindestens 22,5 Gewichtsprozent beträgt und der Anteil an Borsäure insgesamt 32 Gewichtsprozent nicht überschreitet.

3. Borosilikatglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus folgenden Bestandteilen besteht:

erstens mindestens zur Hälfte aus einem Grundglas gemäß Anspruch 1,
zweitens aus Aluminium- und/oder Yttriumoxyd mit einem Gehalt von 0 bis zu 7,5 Gewichtsprozent,

drittens aus bei der Glasherstellung an sich bekannten Zusätzen, vorzugsweise Metalloxyden, wobei der Gehalt an Lanthanoxyd insgesamt mindestens 40 Gewichtsprozent beträgt und der Anteil an Borsäure insgesamt zwischen 9 und 24 Gewichtsprozent liegt.

4. Borosilikatglas nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eins der folgenden Oxyde enthält:

Erdalkalioxyd bis zu 18 Gewichtsprozent
Zirkonoxyd bis zu 13 Gewichtsprozent
Zink- und/oder Cadmiumoxyd bis zu 15 Gewichtsprozent

5. Borosilikatglas nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eins der folgenden Oxyde enthält:

Wolframoxyd bis zu 8 Gewichtsprozent
Tantal- und/oder Nioboxyd bis zu 20 Gewichtsprozent
Bleioxyd bis zu 10 Gewichtsprozent
Titandioxyd bis zu 5 Gewichtsprozent

6. Borosilikatglas nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es an Borsäure und Kieselsäure weniger als 20 Gewichtsprozent enthält und daß das Verhältnis der Summe der Gewichtsanteile von Aluminiumoxyd, Yttriumoxyd, Tantaloxyd, Nioboxyd zur Summe der Gewichtsanteile der Borsäure und der Kieselsäure zwischen 0,1 und 3 liegt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 812 455, 959 492, 1 033 380.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

